

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-077826

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

C08F210/18

(21)Application number : 07-231645

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.09.1995

(72)Inventor : OTA SEIJI
INAGAKI HAJIME(54) HYDROXYLATED ETHYLENE- α -OLEFIN-NONCONJUGATED POLYENE RADOM COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin-based copolymer excellent in both metal and polar resin.

SOLUTION: This random copolymer is a modified copolymer obtained by hydroxyl modification of an ethylene- α -olefin-nonconjugated polyene copolymer, being composed of 50-95mol% of ethylene unit, 50-5mol% of a 3-20C α -olefin unit, and >0mol% but \leq 5mol% of a 5-20C nonconjugated polyene unit, and having the following characteristics: intrinsic viscosity is 0.5-10dl/g; Mw/Mn is \leq 3; B-value is 1.00-2.00; the intensity ratio of T $\alpha\beta$ to T $\alpha\alpha$ in ¹³C-NMR spectrum is \leq 0.5; and epoxy group content is 0.01-10mol per 100g of the modified copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 7 7 8 2 6

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int. Cl. ⁶
C 0 8 F 210/18

識別記号
M J M

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 210/18 M J M

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 2 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-231645

(22) 出願日 平成7年(1995)9月8日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 太 田 誠 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三
井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 稲 垣 始

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三
井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体

(57) 【要約】

【課題】 金属および極性樹脂との親和性に優れるオレフィン系共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体がヒドロキシル化変性されている変性共重合体であって、エチレン単位を50～95モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィン単位を50～5モル%、炭素原子数が5～20の非共役ポリエン単位を0モル%を超え、かつ5モル%以下の割合で含有し、極限粘度が0.5～1.0 dl/gの範囲にあり、 M_w/M_n の値が3以下であり、B値が1.00～2.00の範囲にあり、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比が0.5以下であり、エポキシ基の含有割合が、変性共重合体100g当たり0.01～10モルの範囲にあるヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとから得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体がヒドロキシル化変性されている変性共重合体であって、(i) エチレンから導かれる構成単位を50～95モル%の割合で含有し、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を50～5モル%の割合で含有し、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから導かれる構成単位を0モル%を超え、かつ5モル%以下の割合で含有し、(ii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～1.0 dl/gの範囲にあり、(iii) 分子量分布の指標である M_w/M_n の値が3以下であり、(iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00～2.00の範囲にあり、 $B\text{値} = [\text{P}_{\text{OE}}] / (2 \cdot [\text{P}_E] \cdot [\text{P}_O])$

(式中、 $[\text{P}_E]$ は、共重合体中のエチレンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[\text{P}_O]$ は、共重合体中の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[\text{P}_{\text{OE}}]$ は、共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)

(v) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下であり、(vi) ヒドロキシル基の含有割合が、変性共重合体100g当たり0.01～10モルの範囲にあることを特徴とするヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

【請求項2】 前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体が、メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合することにより得られるものである請求項1に記載のヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に関し、さらに詳しくは、金属および極性樹脂との親和性に優れたヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン・プロピレン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体などの低結晶性エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、その

優れた特性を生かして、弾性重合体の成形用途、種々の樹脂用改質剤などの用途に用いられている。

【0003】しかしながら、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、分子中に極性基を含まない、いわゆる無極性樹脂であり、金属、極性樹脂などとの親和性に欠けるため、金属と接着して使用する場合や、極性樹脂とブレンドして使用する場合には、十分な性能が発揮されないことが多い。

【0004】このような無極性樹脂の欠点を改良する方法としては、ラジカル開始剤の存在下で極性基含有不飽和化合物を極性樹脂にグラフト共重合する方法がある。しかしながら、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、分子中にラジカル重合性の不飽和結合が存在するため、上記のようなグラフト共重合を行った場合、分子同士が架橋して流動性が低下し、成形性が極端に悪くなることがある。

【0005】このような従来技術に鑑み本発明者らが鋭意検討した結果、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル変性した変性共重合体は、上記のような問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】なお、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体のうち、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなる従来から公知のチタン系触媒を用いて得られたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、分子量分布および組成分布が広いものが多く、このようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル化したものは、用途によっては性能が不十分な場合がある。

【0007】またプロピレン・非共役ジエン共重合体中のオレフィン性不飽和結合をヒドロキシル化する方法は、特開平5-279412号公報に記載されているが、得られた変性共重合体は、弾性が低く、用途によっては十分な性能が得られないことがある。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、金属および極性樹脂との親和性に優れたヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとから得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体がヒドロキシル化変性されている変性共重合体であって、(i) エチレンから導かれる構成単位を50～95モル%の割合で含有し、炭素原子数が3

～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を50～5モル%の割合で含有し、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから導かれる構成単位を0モル%を超え、かつ5モル%以下の割合で含有し、(ii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～1.0 dl/gの範囲にあり、(iii) 分子量分布の指標である M_w/M_n の値が3以下であり、(iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00～2.00の範囲にあり、

$$B\text{値} = [P_{oe}] / (2 \cdot [P_e] \cdot [P_o])$$

(式中、 $[P_e]$ は、共重合体中のエチレンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[P_o]$ は、共重合体中の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{oe}]$ は、共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)

(v) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下であり、(vi) ヒドロキシル基の含有割合が、変性共重合体100g当たり0.01～1.0モルの範囲にあることを特徴としている。

【0010】本発明では、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体が、メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合することにより得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることが望ましい。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体について具体的に説明する。

【0012】本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとのランダム共重合体であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体がヒドロキシル化変性されている変性共重合体である。

【0013】[エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体] まず、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体について説明する。

【0014】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させることにより得られる。

【0015】炭素原子数が3～20の α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0016】これらのうち、炭素原子数が4～10の α -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。また炭素原子数が5～20の非共役ポリエンとして具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、3-メチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,6-ヘプタジエン、4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン、4-エチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,

8-ウンデカジエンなどの脂肪族ポリエン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエンなどを挙げるができる。

【0017】これらの非共役ポリエンは、単独または2種以上組合わせて用いられる。これらの非共役ポリエンのうちでは、炭素原子数が7以上の非共役ポリエンが好ましく、たとえば7-メチル-1,6-オクタジエン(MOD)、エチリデンノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCPD)などが好ましく用いられる。

【0018】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンから導かれる構成単位を50~95モル%、好ましくは55~90モル%、より好ましくは60~85モル%の割合で含有し、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を50~5モル%、好ましくは45~10モル%、より好ましくは40~15モル%の割合で含有している。

【0019】また、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから導かれる構成単位を0モル%を超え、かつ5モル%以下、好ましくは0.5~4.5モル%、より好ましくは0.5~4.0モル%の割合で含有している。

【0020】このような組成を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル化変性した変性共重合体は、たとえば極性樹脂の耐衝撃性改良剤として用いた場合に、優れた性能を発揮する。

【0021】135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、0.5~1.0dl/g、好ましくは1.0~8.0dl/gの範囲にある。分子量分布の指標である M_w/M_n の値が3以下、好ましくは2.8以下である。

【0022】 M_w/M_n の値が3を超えるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル化変性した変性共重合体は、金属、極性樹脂などとの接着強度が充分でない場合がある。

【0023】 M_w/M_n の値は、Waters社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(150-ALC/GPC)を用いて測定したクロマトグラフから、ユニバーサル法によるポリプロピレン換算(ただし、モノマー量が10モル%以上の場合にはポリスチレン換算)の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を算出し求めた。測定は、東洋ソーダ製GMH-HTお

よびGMH-HLTタイプカラムを用い、 o -ジクロルベンゼンを溶媒として140℃で行った。

【0024】 ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00~2.00、好ましくは1.00~1.80の範囲にある。

$$B \text{ 値} = [P_{oe}] / (2 \cdot [P_e] \cdot [P_o])$$

(式中、 $[P_e]$ は、共重合体中のエチレンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[P_o]$ は、共重合体中の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{oe}]$ は、共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)

このB値は、共重合体中におけるエチレンから導かれる構成単位および α -オレフィンから導かれる構成単位の分布状態を表わす指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))らの報告に基づいて求めることができる。

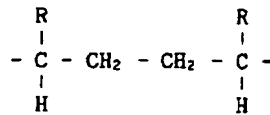
【0025】B値が大きいほど、エチレンから導かれる構成単位のプロック的連鎖および/または α -オレフィンから導かれる構成単位のプロック的連鎖が短くなり、エチレンから導かれる構成単位および α -オレフィンから導かれる構成単位の分布が一様であり、共重合体の組成分布が狭いことを示している。なお、B値が1.00より小さくなるほど共重合体の組成分布は広くなり、このような共重合体をヒドロキシル化変性した変性共重合体は、組成分布の狭い共重合体をヒドロキシル化変性した変性共重合体と比べ、金属、極性樹脂などとの接着強度が劣ることがある。

【0026】B値が1.00~2.00の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、たとえば後述するような第IVB族遷移金属化合物を含む触媒を用いてエチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させることにより得ることができる。なお、後述するような第IVB族遷移金属化合物を含む触媒以外の触媒、たとえばチタン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させても、B値1.00~2.00の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を得ることは困難である。

【0027】 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度(面積)比 $D(T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha})$ が0.5以下、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.01以下である。

【0028】ここで ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\beta}$ および $T_{\alpha\alpha}$ は、それぞれ炭素原子数が3~20の

α -オレフィンから導かれる構成単位中の $-\text{CH}_2-$ 単位のピーク強度であり、それぞれ下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類の $-\text{CH}_2-$ 単位の*

 $T_{\alpha\beta}$

【0030】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度(面積)比 D ($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)は、下記のようにして求めることができる。

【0031】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製 JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて、試料濃度5重量%のヘキサクロブタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を、67.8MHz、25℃にて d_6 -ベンゼン(128ppm)基準で測定する。

【0032】 ^{13}C -NMRスペクトルの解析は、基本的にリンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry43, p1245(1971))、J.C.Randall(Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って行った。

【0033】ここで上記の強度比 D について、エチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体を例にとってより具体的に説明する。このエチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルでは、39~40ppmに現われるピークが $T_{\alpha\alpha}$ に、また31~32ppmに現われるピークが $T_{\alpha\beta}$ に帰属される。

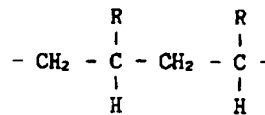
【0034】強度比 D は、それぞれのピーク部分の積分値(面積)比で算出される。このようにして求められた強度比 D は、一般に α -オレフィンの1,2付加反応に続いて2,1付加反応が起こる割合、または1-ブテンの2,1付加反応に続いて1,2付加反応が起こる割合を示す尺度と考えられている。したがってこの強度比 D 値が大きいほど、 α -オレフィンの結合方向が不規則であること示している。反対に D 値が小さいほど、 α -オレフィンの結合方向が規則的であることを示しており、規則性が高いと分子鎖は集合しやすく、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、強度などが優れる傾向にある。

【0035】上記強度比 D が0.5以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、たとえば後述するような第IVB族遷移金属化合物を含む触媒を用いてエチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させることにより得るこ

*ピーク強度を意味している。

【0029】

【化1】

 $T_{\alpha\alpha}$

とができる。なお、後述するような第IVB族遷移金属化合物を含む触媒以外の触媒、たとえばバナジウム系触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させても、強度比 D が0.5以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を得ることは困難である。

【0036】次に、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製法方法について説明する。上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、たとえば、後述するような(A)第IVB族遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物および/または(C)前記(A)第IVB族遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて(D)有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させることにより得ることができる。

【0037】(A)第IVB族遷移金属化合物

第IV族遷移金属化合物(A)(以下「成分(A)」と記載することがある。)は、具体的には下記式(I)で表わされる遷移金属化合物である。

【0038】 $\text{ML}_x \cdots \text{(I)}$

式中、Mは、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属原子であり、好ましくは、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0039】 x は、遷移金属原子の原子価であり、遷移金属原子Mに配位するLの個数を示す。Lは、遷移金属原子Mに配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1~20の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R^1 基(ただし R^1 はハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が1~8の炭化水素基)、ハロゲン原子、水素原子などである。

【0040】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシ

クロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、アルキル置換インデニル基、アリール置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0041】上記一般式(I)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0042】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【0043】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0044】 SO_3R^1 で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(I')で示される。

【0045】 $\text{R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4 \text{ R}^5 \text{ M} \dots$ (I')

式中、Mは上記式(I)と同様の遷移金属原子であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラ

ルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R^1 基、ハロゲン原子、水素原子などである。

【0046】上記一般式(I')において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも2個、たとえば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であるメタロセン化合物が好ましい。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。この場合 R^4 および R^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R^1 、ハロゲン原子、水素原子などである。

【0047】以下に、Mがジルコニウムである前記式(I)で表される第IVB族遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニ

ル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスル*

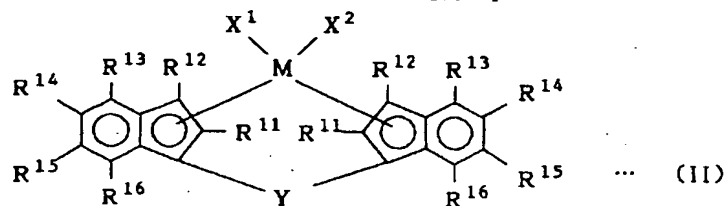
*ホナト)、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0048】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。

【0049】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を用いることもできる。上述したような第IVB族遷移金属化合物のなかでは、特に後述するような一般式 (II)、(III) または (IV) で表される第IVB族遷移金属化合物が好ましい。

【0050】

【化2】



【0051】式 (II) 中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、好ましくはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0052】R¹¹は、炭素原子数が1~6の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0053】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基またはエチル基であることが好ましい。

【0054】R¹²、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、互いに同

一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR¹¹と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基である。R¹³は、炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントラセニルまたはフェナントリルであることが好ましい。

【0055】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエ

チル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0056】 X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、具体的には、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、としては前記と同様の原子および基を例示することができる。また、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲン原子が置換した基を例示することができる。

【0057】酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0058】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0059】これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{17}-$ 、 $-P(R^{17})-$ 、 $-P(O)(R^{17})-$ 、 $-BR^{17}-$ または $-AlR^{17}-$ 〔ただし、 R^{17} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン

などのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などであり、 R^{17} は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0060】このうち2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが特に好ましい。

【0061】以下に上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(4-フェニルインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス〔1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル)〕ジルコニウムジクロリド、ra

10

20

【0062】 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,5-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4,6-トリメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,6-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 rac-ジメチルシリレン-ビス

Q

[illegible]

リレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プ*

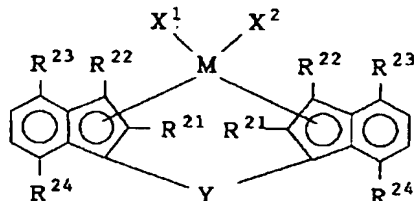
*ロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0063】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウム、ハフニウムに置換えた化合物を挙げることもできる。本発明では、通常上記遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0064】本発明では、上記のような遷移金属化合物を2種以上組み合わせて用いてもよい。このようなメタロセン化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0, 320, 762 号明細書に準じて製造することができる。

【0065】

【化3】



(III)

【0066】式 (III) 中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、好ましくはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0067】R²¹およびR²²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。

【0068】具体的には、前記式 (II) と同様の、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基が挙げられる。

【0069】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどの一炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどの二炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの三炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ

る。

【0070】これらのうちR²¹は、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。また、R²²は、水素原子または炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0071】R²³およびR²⁴は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的には前記一般式 (II) に例示したものと同様である。

【0072】これらのうちR²³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。R²⁴は、2重結合、3重結合を含んでもよい。X¹ および X² は、互いに同一でも異なってもよく、前記式 (II) における X¹ および X² と同様である。

【0073】Yは、前記式 (II) における Y と同様である。以下に上記一般式 (III) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリ

10

20

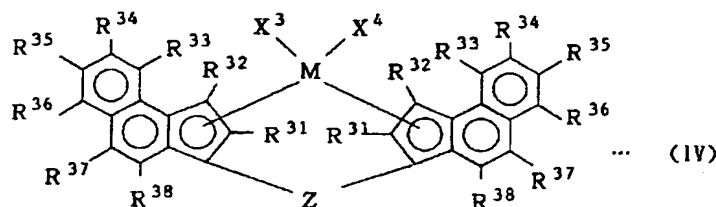
30

40

10

[illegible]

ス {1-(2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} チタ*



【0077】式 (IV) 中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、好ましくは、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0078】 R^{31} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは、塩素原子または臭素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルキル基、炭素原子数が1~10のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、 $-NR^{30}_2$ 、 $-SR^{30}$ 、 $-OSiR^{30}_3$ 、 $-SiR^{30}_3$ または $-PR^{30}_3$ 基 [ただし、 R^{30} は、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルキル基、または炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基] を示す。

【0079】 $R^{32} \sim R^{38}$ は、互いに同一でも異なってもよく、前記 R^{31} と同様の原子または基を示し、これらの $R^{32} \sim R^{38}$ で示される基のうち隣接する少なくとも

*ニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ハフニウムジクロリド、これらの中で、4位に*i*-プロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0074】本発明では、通常前記遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平 4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0075】次に、一般式 (IV) で表される遷移金属化合物について説明する。下記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物は、EP-549900号およびカナダ 2084017号に記載された化合物である。

【0076】

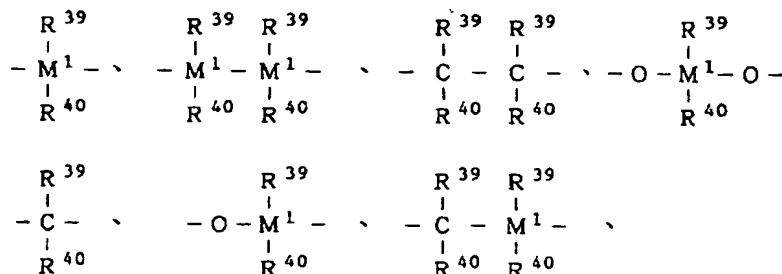
【化4】

※2個の基は、それらの結合する炭素原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

【0080】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数が2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素原子数が8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子を示す。Zは、

【0081】

【化5】



【0082】 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{39}-$ 、 $-P(R$

³⁹) -、-P(O)(R³⁹)-、-BR³⁹-または-A
1R³⁹-である。

【0083】ただし、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルキル基、特にメチル基、炭素原子数が1~10のフルオロアルキル基、好ましくはCF₃基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数が6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素原子数が2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数が8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基炭素原子数が7~40、7~12のアルキルアリール基である。

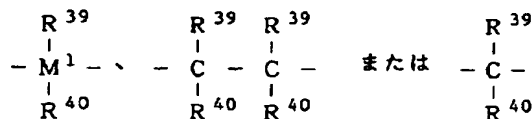
【0084】またR³⁹とR⁴⁰とは、それぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよい。M¹は、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズを示し、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0085】ここで、上述のアルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、そしてハロゲン（ハロゲン化）はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特にフッ素原子または塩素原子である。

【0086】前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R³¹は、互いに同じであり、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、R³²~R³⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1~4のアルキル基であり、X³およびX⁴は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~3のアルキル基またはハロゲン原子であり、Zは、

【0087】

【化6】



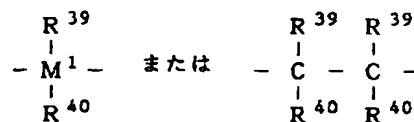
【0088】(式中、M¹はケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~4のアルキル基または炭素原子数が6~10のアリール基である)である化合物が好ましく、置換基R³²およびR³⁸は、水素原子であり、R³³~R³⁷は、炭素原子数が1~4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

【0089】さらに、前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、M¹は、ジルコニウムであり、R³¹は、互いに同一で炭素原子数が1~4のアルキル基であり、R³²およびR³⁸は、水素原子であり、R³³~R³⁷は、同

一でも異なってもよく、炭素原子数が1~4のアルキル基または水素原子であり、X³およびX⁴は、いずれも塩素原子であり、Zは、

【0090】

【化7】

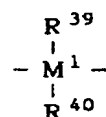


10 【0091】(式中、M¹は、ケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~4のアルキル基または炭素原子数が6~10のアリール基である)である化合物が好ましい。

【0092】特に、前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、M¹は、ジルコニウムであり、R³¹は、メチル基であり、R³²~R³⁸は、水素原子であり、X³およびX⁴は、塩素原子であり、Zは、

【0093】

【化8】



【0094】(式中、M¹は、ケイ素であり、R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはフェニル基ある)である化合物が好ましい。

【0095】以下に上記一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-α-アセナフトインデニル)}ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-α-アセナフトインデニル)シクロペンタジエニル}ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス{1-(4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,4,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリドなど。

【0096】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウム、ハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。本発明では、通常上記遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0097】(B)有機アルミニウムオキシ化合物

(B)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機

アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0098】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって調製することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作作用させる方法。

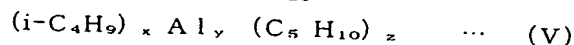
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0099】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応の有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0100】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0101】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記式(V)で表されるイソブレンアルミニウムを挙げることができる。

【0102】



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

【0103】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0104】このような有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

(C) 前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

(C) 前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(以下「イオン化イオン性化合物」ということがある)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0105】ルイス酸としてはマグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちホウ素含有ルイス酸が好ましい。

【0106】ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記式(VI)で表される化合物が例示できる。



(式中、 R^a 、 R^b および R^c は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記式(VI)で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

これらのうちではトリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンが特に好ましい。

【0107】イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記遷移金属化合物（A）と反応することにより遷移金属化合物（A）をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的高高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0108】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ（n-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0109】さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニ

ウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

【0110】また以下のような化合物も例示できる。

（なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ（n-ブチル）アンモニウムであるがこれに限定されない。）

アニオンの塩、たとえばビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバドデカボレートなど；ボラン、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩としては、たとえばデカボラン（14）、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（13）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなど；カルボラン、カルボランの塩としては、たとえば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに以下のような化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物において

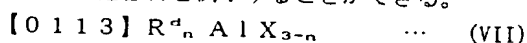
対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。)

金属カルボランの塩、金属ボランアニオンとしては、たとえばトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (II I)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュプレート (銅酸塩) (II I)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (I V)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げられる。

【0111】以下、上記 (B) 有機アルミニウムオキシ化合物および (C) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる1種の化合物を「活性化化合物」ということがある。

【0112】(D) 有機アルミニウム化合物

必要に応じて用いられる (D) 有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 R^d は炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子を示し、nは1~3である。)

上記式 (VII) において、 R^d は炭素原子数1~12の

炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0114】このような有機アルミニウム化合物 (D) として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ (2-エチルヘキシル) アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0115】また有機アルミニウム化合物 (D) として、下記式 (VIII) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^d は上記と同様であり、Yは $-\text{OR}^e$ 基、 $-\text{OSiR}^f_3$ 基、 $-\text{OAlR}^g_2$ 基、 $-\text{NR}^h_2$ 基、 $-\text{SiR}^i_3$ 基または $-\text{N}(\text{R}^j) \text{ AlR}^k_2$ 基を示し、nは1~2であり、 R^e 、 R^f 、 R^g および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^i は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^j および R^k はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(1) $R^d_n \text{ Al} (\text{OR}^e)_{3-n}$ で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(2) $R^d_n \text{ Al} (\text{OSiR}^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $\text{Et}_2\text{Al} (\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al} (\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al} (\text{OSiEt})$

t_3) など;

(3) $R^n Al (OAlR^2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al OAl Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl (iso-Bu)_2$ など;

(4) $R^n Al (NR^2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Me_2 Al NEt_2$ 、 $Et_2 Al NHMe$ 、 $Me_2 Al NHEt$ 、 $Et_2 Al N(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N(SiMe_3)_2$ など;

(5) $R^n Al (SiR^3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など;

(6) $R^n Al (N(R^j)AlR^2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al N(Me)Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N(Et)Al (iso-Bu)_2$ など。

【0116】上記式 (VII) または (VIII) で表される有機アルミニウム化合物の中では、式 $R^n Al$ で表される化合物が好ましく、特に R^n がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0117】このような有機アルミニウム化合物 (D) は、単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。上記のような (A) 遷移金属化合物、(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、(C) イオン化イオン性化合物および (D) 有機アルミニウム化合物の少なくとも1種は、微粒子状担体に担持させて用いることができる。

【0118】また、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとの共重合に用いられる触媒は、微粒子状担体、(A) 遷移金属化合物、

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物 [または (C) イオン化イオン性化合物] および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて (D) 有機アルミニウム化合物とからなる予備重合触媒であってもよい。

【0119】このような微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μm 、好ましくは20~200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0120】このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0121】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭

酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差つかえない。

【0122】このような微粒子状担体は、その種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる微粒子状担体は、比表面積が50~1000 m^2/g 、好ましくは100~700 m^2/g の範囲にあり、細孔容積が0.3~2.5 cm^3/g の範囲にあることが望ましい。該微粒子状担体は、必要に応じて100~1000 $^\circ C$ 、好ましくは150~700 $^\circ C$ の温度で焼成して用いられる。

【0123】さらに、微粒子状担体としては、粒径が10~300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0124】このような微粒子状担体は、表面水酸基および/または水を含有していてもよい。上記のような触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させるに際して、上記遷移金属化合物 (A) は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル好ましくは約0.0001~0.05ミリモルの量で用いられる。

【0125】また有機アルミニウムオキシ化合物 (B) は、遷移金属化合物 (A) 中の遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1~10,000モル好ましくは10~5,000モルとなるような量で用いることができる。

【0126】イオン化イオン性化合物 (C) は、遷移金属化合物 (A) 中の遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5~20モル好ましくは1~10モルとなるような量で用いられる。

【0127】さらに有機アルミニウム化合物 (D) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B) 中のアルミニウム原子またはイオン化イオン性化合物 (C) 中のホウ素原子1モルに対して、通常、約0~1000モル、好ましくは約0~500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0128】上記のような触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5~20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させると、優れた重合活性でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を得ることができる。

【0129】エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させる際に、触媒を構成する上記遷移金属化合物(A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B)、イオン化イオン性化合物

(C)さらには有機アルミニウム化合物(D)をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予め遷移金属化合物(A)を含有する触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0130】また触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素媒体を用いることができ、不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらを組み合わせて用いてもよい。

【0131】上記遷移金属化合物(A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B)、イオン化イオン性化合物

(C)および有機アルミニウム化合物(D)は、通常-100～200℃、好ましくは-70～100℃で混合接触させることができる。

【0132】本発明では、エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとの共重合は、通常40～200℃好ましくは50～150℃特に好ましくは60～120℃で、大気圧～100kg/cm²好ましくは大気圧～50kg/cm²特に好ましくは大気圧～30kg/cm²の条件下で行なうことができる。

【0133】この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行うことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

【0134】共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

【0135】得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素(分子量調節剤)の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0136】重合直後の生成物は、従来公知の分離・回収方法により、重合溶液から回収し乾燥して、固体状のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を

得る。

【0137】[ヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体] 本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体がヒドロキシル化変性されている変性共重合体である。

【0138】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル化変性する方法としては、たとえば以下の方法を例示することができる。

(1) 溶媒中でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に、ジボラン、9-BBN (9-borabicyclo[3,3,1]nonane)などのヒドロボランを添加し、ヒドロボレーション反応を行った後、過酸化水素で酸化する方法。

(2) 溶媒中でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に、ギ酸または酢酸などの有機酸と過酸化水素との混合物を添加し酸化する方法。この方法では、ヒドロキシル化およびエポキシ化が同時に進行し、モノヒドロキシルモノエステル化した変性エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体得られる。このエステル基は、ケン化によりヒドロキシル基に変えることが可能であり、これによりジヒドロキシル化した変性エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体得られる。

(3) 溶媒中でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に、過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸などの有機過酸化物を添加しエポキシ化した後、加水分解する方法。

【0139】(1)の方法では、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、5～200g/リットル(溶媒)、好ましくは10～100g/リットル(溶媒)となるような量で用いられ、ヒドロボランは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体中の不飽和結合1モルに対し1～10モル、好ましくは2～5モルとなるような量で用いられ、過酸化水素は、ヒドロボラン1モルに対し1～10モル、好ましくは2～5モルとなるような量で用いられる。また、ヒドロボレーション反応および酸化反応の温度は-20～80℃、好ましくは0～70℃であり、反応時間は0.5～20時間、好ましくは1～10時間である。

【0140】(2)の方法では、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、5～400g/リットル(溶媒)、好ましくは10～300g/リットル(溶媒)となるような量で用いられ、有機酸は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体中の不飽和結合1モルに対し10～200モル、好ましくは5～100モルとなるような量で用いられ、過酸化水素は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体中の不飽和結合1モルに対し1～50モル、好ましくは2

～20モルとなるような量で用いられる。また、反応温度は0～80℃、好ましくは10～70℃であり、反応時間は0.5～20時間、好ましくは1～10時間である。

【0141】(3)の方法では、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、5～400g/リットル(溶媒)、好ましくは10～300g/リットル

(溶媒)となるような量で用いられ、有機過酸化物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体中の不飽和結合1モルに対し1～10モル、好ましくは1～5モルとなるような量で用いられる。また、反応温度は0～100℃、好ましくは10～80℃であり、反応時間は0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間である。

【0142】加水分解においては、酸濃度として0.5～5N、好ましくは1～4Nの水溶液をエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体1gに対し、10～100ml、好ましくは5～50ml添加する。また、反応温度は20～100℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は1～20時間、好ましくは2～10時間である。

【0143】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体のヒドロキシル化変性に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどの有機酸エステル等を挙げることができる。

【0144】上記のような方法により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の側鎖に存在する炭素-炭素二重結合がヒドロキシル化され、側鎖にヒドロキシル基を有する変性共重合体を得られる。

【0145】上記のようにエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体をヒドロキシル化変性して得られたヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、ヒドロキシル基の含有割合が、変性共重合体100g当たり0.01～10モル、好ましくは0.02～8モルの範囲にある。また、エチレンから導かれる構成単位の含有割合、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有割合および炭素原子数が5～20の非共役ポリエンから導かれる構成単位の含有割合は、変性前と同じである。

【0146】本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～10dl/g、好ましくは1.0～8dl/gの範囲にあり、 M_w/M_n の値が3以下、好ましくは2.8以下であり、B値が1.00～2.00、好ましくは1.00～1.80の範囲にあり、 $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度(面積)比D($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.01以下である。

【0147】本発明のヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体には、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、公知の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などが挙げられる。

【0148】本発明のヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、分子中に反応性の高いヒドロキシル基を有するため、ヒドロキシル基との反応性を有する種々の化合物と反応させることが可能である。このような化合物としては、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ類、メチルイソシアネートなどのイソシアネート類などが挙げられる。

【0149】また、本発明のヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、ヒドロキシル基と反応性のある官能基を1分子中に2個以上有する化合物を架橋剤として添加することによって架橋させることも可能であり、成形加工時に架橋剤を添加して架橋させてもよいし、成形加工した後に架橋剤と接触させて架橋させてもよい。このような架橋剤としては、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物などが挙げられる。

【0150】多官能イソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族環を持つ脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの二量体および三量体、3官能以上のイソシアネート化合物、これらのフェノールブロック物などが挙げられる。

【0151】より具体的には、脂肪族ジイソシアネートとしては、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1-メチルエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、2,2'-ジメチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,5'-ジメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2,4-また2,4,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、ペンタデカメチレンジイソシアネート、ヘキサデカメチレンジイソシアネートなどが挙げられ、脂環族ジイソシアネートとしては、シクロプロパン-1,2-ジイソシアネート、シクロプロパン-1,2-ビス(カルボニルイソシアネート)、シクロプロパン-

1,2-ビス(メチルジイソシアネート)、シクロヘキサン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、1-エチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、4,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、1,2-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアネート、1,4-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3,5-トリメチル-2-プロピルシクロヘキサン-1 ω , 2 ω -ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3',5,5'-テトラメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2,4,4-テトラエチル-1,3-シクロブタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2-ジブチル-2,4-ジエチル-1,3-シクロブタンジイソシアネート、2,4-ジエチル-2,4-ジメチル-1,3-シクロブタンジイソシアネート、2,4-ジメチル-2,4-ジプロピル-1,3-シクロブタンジイソシアネート、2,4-ジエチル-2,4-ジオクチル-1,3-シクロブタンジイソシアネートなどが挙げられ、芳香族環を持つ脂肪族ジイソシアネートとしては、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート、1,4-ジエチルベンゾール- ω , ω' -ジイソシアネート、*m*-フェニレンビス(イソプロピルイソシアネート)、*p*-フェニレンビス(イソプロピルイソシアネート)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-ジフェニルプロパン-1,3-ジイソシアネート、1,4-または1,5-ジメチルナフタリン- ω , ω' -ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ビスメチルイソシアネート、4,4'-*n*-プロピルビフェニル- ω , ω' -ジイソシアネート、アントラセン-9,10-ビスメチルイソシアネート、ジヒドロアントラセン-9,10-ジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)テレフタレート、ビス(2-イソシアネートエチル)イソフタレート、ビス(2-イソシア

ネートエチル)-*p*-フェニレンジアセテートなどが挙げられ、芳香族ジイソシアネートとしては、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートなどが挙げられ、3官能以上のイソシアネート化合物としては、1-メチルベンゾール-2,4,6-トリイソシアネート、1,3,5-トリメチルベンゾール-2,4,6-トリイソシアネート、ナフタリン-1,3,7-トリイソシアネート、ビフェニル-2,4,4'-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネート、4,4'-ジメチルフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0152】また、メラミン化合物として更に具体的には、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミンなどが挙げられる。本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、金属および極性樹脂との親和性に優れるため、これらの材料とポリオレフィンとの接着剤として用いることができるほか、極性樹脂の耐衝撃性改良剤、極性樹脂とポリオレフィンとの相溶化剤、ポリオレフィンに顔料、ガラス繊維、無機微粒子などをブレンドする際の分散助剤、塗料用添加剤として用いることができる。

【0153】

【発明の効果】本発明に係るヒドロキシル化エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、金属および極性樹脂との親和性に優れている。

【0154】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0155】下記実施例で用いたジルコニウム化合物を示す。

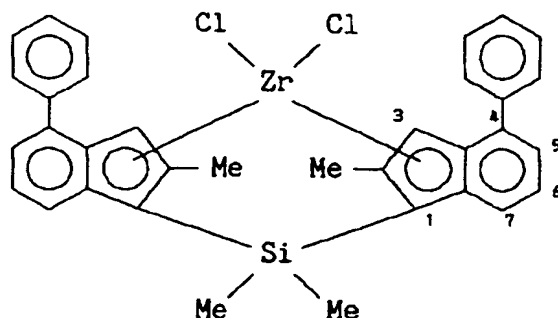
【0156】

【化9】

41

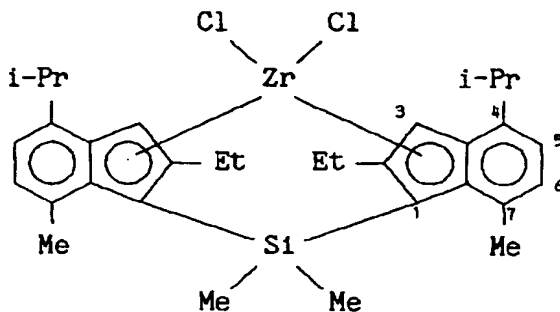
ジルコニウム化合物 A

42



rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}

ジルコニウムジクロリド

ジルコニウム化合物 Brac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-イソプロピル-7-メチル
インデニル)} ジルコニウムジクロリド

【0157】

【製造例1】

【触媒溶液の調製】所定量の上記のジルコニウム化合物 A と、メチルアルモキシサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/ml）を、暗所において室温下、30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物 A とメチルアルモキシサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液の Zr 濃度は0.002ミリモル/mlであり、メチルアルモキシサン濃度はアルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/mlである。

【0158】次いでこのトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の容積のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のような Zr 濃度およびメチルアルモキシサン濃度の触媒溶液を調製し、これを重合反応用触媒として用いた。

【0159】Zr 濃度：0.00033ミリモル/ml
=0.33ミリモル/リットル

メチルアルモキシサン濃度（Al 原子に換算して）：

0.20ミリモル/ml = 200ミリモル/リットル

【重合】攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、プロピレンと、7-

30 メチル-1,6-オクタジエン（以下「MOD」と略記することがある）との共重合を行った。

【0160】すなわちまず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.17リットル、上記で得られた触媒溶液を毎時0.03リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度：17ミリモル/リットル）を毎時0.3リットル、7-メチル-1,6-オクタジエンのヘキサン溶液（濃度：0.15リットル/リットル）を毎時1.5リットル、それぞれ連続的に供給した。

40 【0161】また重合器上部から重合器内に、エチレンを毎時200リットル、プロピレンを毎時200リットル、それぞれ連続的に供給した。この共重合反応は、60℃でかつ、平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）となるように行なった。

【0162】次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

50 【0163】以上の操作で、エチレン・プロピレン・M

OD共重合体が毎時330gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位との比（エチレン／プロピレン）が70/30であり、7-メチル-1,6-オクタジエンから導かれる構成単位の含量が3.6モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が2.6dl/gであり、 M_w/M_n の値が2.1であり、B値が1.02であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0164】

【製造例2】製造例1において、非共役ポリエンとして7-メチル-1,6-オクタジエンに代えて、エチリデンノルボルネン（以下「ENB」と略記することがある）を用い、非共役ポリエンのヘキサン溶液の濃度を0.05リットル／リットルとした以外は、実施例1と同様にして共重合体を行った。

【0165】以上の操作で、エチレン・プロピレン・ENB共重合体が毎時70gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位との比（エチレン／プロピレン）が72/28であり、エチリデンノルボルネンから導かれる構成単位の含量が3.2モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が2.3dl/gであり、 M_w/M_n の値が2.1であり、B値が1.04であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0166】

【製造例3】

【触媒溶液の調製】所定量の前記のジルコニウム化合物Bと、メチルアルモキシサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/ml）とを、暗所において室温下、30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物Bとメチルアルモキシサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液のZr濃度は0.004ミリモル/mlであり、メチルアルモキシサン濃度はアルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/mlである。

【0167】次いでこのトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の溶液のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のようなZr濃度およびメチルアルモキシサン濃度の触媒溶液を調製して、これを重合反応用触媒として用いた。

【0168】Zr濃度：0.00067ミリモル/ml（0.67ミリモル／リットル）

メチルアルモキシサン濃度（Al原子に換算して）：0.20ミリモル/ml（200ミリモル／リットル）

【重合】攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、7-メチル-1,6-オクタジエンとを共重合させた。

【0169】すなわちまず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.185リットル、上記で得られた触媒溶液を毎時0.015リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度：1.7ミリモ

ル／リットル）を毎時0.3リットル、7-メチル-1,6-オクタジエンのヘキサン溶液（濃度：0.15リットル／リットル）を毎時1.5リットルそれぞれ連続的に供給した。

【0170】また重合器上部から、エチレンを毎時200リットル、1-ブテンを毎時155リットル、それぞれ連続的に供給した。共重合反応は、90℃で、かつ平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）となるように行なった。

【0171】一方重合器下部から抜き出した重合溶液に、メタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

【0172】以上の操作で、エチレン・1-ブテン・MOD共重合体が毎時280gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位との比（エチレン／1-ブテン）が79/21であり、7-メチル-1,6-オクタジエンから導かれる構成単位の含量が2.3モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が2.4dl/gであり、 M_w/M_n の値が2.2であり、B値が1.08であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0173】

【製造例4】製造例3において、非共役ポリエンとして7-メチル-1,6-オクタジエンに代えて、エチリデンノルボルネンを用い、非共役ポリエンのヘキサン溶液の濃度を0.20リットル／リットルとし、1-ブテンの供給量を毎時100リットルとした以外は、実施例3と同様にして共重合体を行った。

【0174】以上の操作で、エチレン・1-ブテン・ENB共重合体が毎時250gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位との比（エチレン／1-ブテン）が88/12であり、エチリデンノルボルネンから導かれる構成単位の含量が1.9モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が2.6dl/gであり、 M_w/M_n の値が2.2であり、B値が1.01であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0175】

【製造例5】製造例3において、 α -オレフィンとして1-ブテンに代えて、1-オクテンを用い、1-オクテン（液体）の供給量を毎時1.5リットルとし、重合温度を70℃とした以外は、実施例3と同様にして共重合体を行った。

【0176】以上の操作で、エチレン・1-オクテン・MOD共重合体が毎時130gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、1-オクテンから導かれる構成単位との比（エチレン／1-オクテン）が89/11であり、7-メチル-1,6-オクタジエン

から導かれる構成単位の含量が2.5モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が2.0dl/gであり、 M_w/M_n の値が2.2であり、B値が1.11であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0177】

【製造例6】

【チタン触媒の調製】ステンレス製ボール（合計重量2.8kg）を収容した内容積800mlのステンレス製ポットに、テトラブトキシチタン2gおよび無水塩化マグネシウム20gを入れ、該ステンレス製ポットを振動させることによりテトラブトキシチタンおよび無水塩化マグネシウムを8時間共粉碎した。なお共粉碎は、窒素雰囲気下で行った。得られた共粉碎物をエチレンジクロリド200ml中に移し、80℃で2時間加熱した。その後、共粉碎物を濾別し、n-デカンで遊離の四塩化チタンが検出されなくなるまで洗浄した。このようにして得られたチタン触媒1g中には21mgのチタン原子が担持されていた。

【0178】【重合】2リットルの連続重合装置を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、5-エチリデン-2-ノルボルネンとを共重合させた。

【0179】すなわち、精製デカンを毎時1リットル、エチルアルミニウムセスキクロリドをアルミニウム原子換算で毎時5ミリグラム原子、上記で得られたチタン触媒をチタン原子換算で毎時0.25ミリグラム原子の割合で連続的に供給した。同時にエチレンを毎時300リットル、1-ブテンを毎時100リットル、5-エチリデン-2-ノルボルネンを毎時70gの割合で連続的に供給した。共重合反応は、重合温度110℃常圧、滞留時間1時間、ポリマー濃度22g/リットルの条件下で行った。

【0180】生成したポリマー溶液を重合器より連続的に抜き出し、少量のメタノールを添加することにより重合を停止し、さらにそのポリマー溶液を多量のメタノール中に移し、析出したポリマーを80℃で12時間減圧乾燥した。

【0181】得られたエチレン・1-ブテン・ENB共重合体は、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位との比（エチレン/1-ブテン）が89/11であり、エチリデンノルボルネンから導かれる構成単位の含量が1.9モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ が1.3dl/gであり、 M_w/M_n の値が6.8であり、B値が0.85であり、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値が0.01未満であった。

【0182】

【実施例1】十分に窒素置換した300mlのガラス製丸底フラスコに、トルエン150ml、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体1.5g、ギ酸11.96gおよび過酸化水素水溶液（濃度：35%）2.52gを装入し、70℃まで昇温した。さらに

70℃で6時間反応を行った後、25℃に冷却し、次にこの反応溶液を1.5リットルのアセトンに注入しポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、100mlの水で2回洗浄した後、さらに100mlのアセトンで2回洗浄し、乾燥した。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0183】得られた、変性重合体から下記のようにしてフィルムを作製し、対A1接着強度を下記のようにして測定した。結果を表1に示す。

【フィルムの作製】プレス板上に厚さ0.1mmアルミ製シート、ポリエチレンテレフタレート（PET）製シートおよび中央を15cm×15cm角に切り取った厚さ100μmのアルミ製シートをこの順に敷き、この中央（切り取られた部分）に3.3gの試料（変性共重合体）を置いた。次いで、PET製シート、アルミ製シート、プレス板をこの順にさらに重ねた。

【0184】上記プレス板で挟まれた試料を180℃のホットプレスの中に入れ、10分間の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧（50kg/cm²-G）脱圧操作を数回繰り返した。次いで、50kg/cm²-Gに昇圧し、4分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板のプレス機から取り出し、0℃に圧着部が保たれた別のプレス機に移し、50kg/cm²-Gで6分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。得られたフィルム（変性共重合体フィルム）の均一な約150~170μmの厚さとなった部分を対A1接着強度の測定用として使用した。

【0185】【対A1接着強度の測定】変性共重合体フィルムを25mm幅の短冊に切り、これを幅25mm、厚さ50μmのアルミ箔2枚で挟み、ヒートシールを行った。ヒートシールは、ヒートシーラーの下部温度を70℃、上部熱板の温度を200℃とし、ヒートシール圧力は1kg/cm²、ヒートシール時間は1秒とした。得られた積層体を15mm幅の短冊に切り、25℃の恒温室内に一晩放置した後、ヒートシール強度の測定をした。

【0186】ヒートシール強度は、上記積層体の上部アルミ箔と変性共重合体との接着界面を180°方向に200mm/minの速度で剥離した時の応力を測定することにより求めた。

【0187】

【実施例2】実施例1において、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体に代えて、製造例2で得られたエチレン・プロピレン・ENB共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして変性共重合体を得た。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0188】得られた、変性重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0189】

【実施例3】実施例1において、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体に代えて、製造例3で得られたエチレン・1-ブテン・MOD共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして変性共重合体を得た。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0190】得られた、変性重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0191】

【実施例4】実施例1において、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体に代えて、製造例4で得られたエチレン・1-ブテン・END共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして変性共重合体を得た。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0192】得られた、変性重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0193】

【実施例5】実施例1において、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体に代えて、製造例5で得られたエチレン・1-オクテン・MOD共重合体を*

*用いた以外は実施例1と同様にして変性共重合体を得た。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0194】得られた、変性重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0195】

【比較例1】製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0196】

【比較例2】実施例1において、製造例1で得られたエチレン・プロピレン・MOD共重合体に代えて、製造例6で得られたエチレン・1-ブテン・ENB共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして変性共重合体を得た。得られた変性共重合体の性状を表1に示す。

【0197】得られた、変性重合体から実施例1と同様にしてフィルムを作製し、対A1接着強度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0198】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
エチレン・非共役ポリエン・α-オレフィン共重合体	組成	Et/Pr/MOD	Et/Pr/ENB	Et/Bu/MOD	Et/Bu/ENB	Et/Oc/MOD	Et/Bu/ENB
	Et/Pr/α-olefin (モル比)	70/30	72/28	79/21	88/12	89/11	89/11
	非共役ポリエン含量 (モル%)	3.6	3.2	2.3	1.9	2.5	1.9
	[η] (dl/g)	2.6	2.3	2.4	2.6	2.0	1.3
	Mw/Mn	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	6.8
	B 値	1.02	1.04	1.08	1.01	1.11	0.85
変性共重合体	Tαβ/Tαα	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ヒドロキシル基含量 (wt%/100g-ポリマー)	0.18	0.18	0.12	0.12	0.12	0.12
	[η] (dl/g)	2.6	2.3	2.4	2.6	2.0	1.9
	Mw/Mn	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	6.8
	B 値	1.02	1.04	1.08	1.01	1.11	0.85
	Tαβ/Tαα	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	耐A1接着強度 (g/15mm)	4.0	3.7	2.7	2.6	2.8	1.3

Et: エチレン、 Pr: プロピレン、 Bu: 1-ブテン、 Oc: 1-オクテン、
MOD: 7-メチル-1,6-オクタジエン、 ENB: エチリデンノルボルネン